

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT
AN 1989-004457 [01] WPIDS
DNC C1989-002435
TI New formyl-pyrrolo-pyrrole cpds. used as agrochemicals, etc. -
prepared by
formylating pyrrolyl-azido acrylate and thermally cyclising
obtd.

intermediate.

DC A41 B02 C02 E13

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM IND KK

CYC 1

PI JP 63284177 A 19881121 (198901)* 7p <--

ADT JP 63284177 A JP 1987-118653 19870514

PRAI JP 1987-118653 19870514

AB JP 63284177 A UPAB: 19930923

Formylpyrrolo-pyrroles of formula (I) are new. In (I), R1 =
lower

alkoxycarbonyl; R2 and R3 each = H, lower alkyl or aralkyl.

Production of (I) comprises formylation of a
pyrrolylazido acrylate of
formula (II) with a formylating agent and thermal cyclisation
of the obtd.

formylpyrrolylazido acrylate of formula (III), and optional
N-alkylation

or N-aralkylation. (All the symbols each is the same as
defined above).

The formylation of (II) is effected according to
Vilameier-Hack reaction.

The formylating agent is a reaction prod. of
N,N-disubstd.-formamide and
phosphorous oxychloride. The formylation is carried out in a
solvent e.g.,
ethylene chloride, methylene chloride, at 0 deg. C to under
reflux for 5

mins. to 24 hrs. The cyclisation of (III) is effected under
reflux in a

solvent, e.g., toluene, xylene, for 2 mins. to 1 hr. Opt.
N-alkylation of

N-aralkylation is effected on the reaction prod. using halides,
sulphonates or sulphates. The reaction is carried out in a
solvent, e.g.,
toluene, xylene, diethyl ether, tetrahydrofuran, etc. in the
presence of a

base at 0 deg. C to under reflux for 30 mins. to 24 hrs. The
base is e.g.,

Na methoxide, Na ethoxide, K t-butoxide, Na amide, Li
diisopropylamide, Na

hydride, NaOH, KOH, Na₂CO₃ and K₂CO₃ carbonate.

USE - (I) are useful as pharmaceuticals or agrochemicals
or as

intermediates for conductive polymers, pharmaceuticals or
agrochemicals.

0/0

=> fil hcaplus
COST IN POUNDS STERLING
TOTAL

SINCE FILE

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-284177

⑤Int.Cl.⁴
C 07 D 487/04識別記号 137
府内整理番号 7430-4C

⑥公開 昭和63年(1988)11月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑦発明の名称 ホルミルピロロピロール類およびその製造方法

⑧特願 昭62-118653

⑨出願 昭62(1987)5月14日

⑩発明者 願谷 忠俊 大阪府高槻市塙原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内⑪発明者 吉原 博 大阪府高槻市塙原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内

⑫出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑬代理人 弁理士 諸石 光潔 外1名

明細書

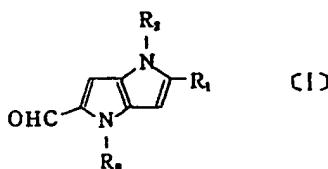
1. 発明の名称

ホルミルピロロピロール類およびその製造方法

(式中、R₁は低級アルコキシカルボニル基を表わし、R₂は水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)

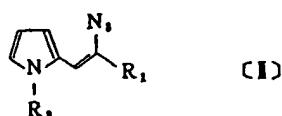
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)

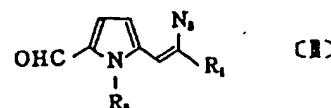
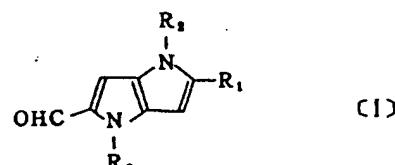
(式中、R₁は低級アルコキシカルボニル基を表わし、R₂は水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)

で示されるホルミルピロロピロール類。

(2) 一般式(II)



で示されるピロリルアジドアクリレート類をホルミル化剤でホルミル化し、一般式(III)

(式中、R₁、R₂は前記と同じ意味を表わす。)で示されるホルミルピロリルアジドアクリレート類を製造する第一工程および該化合物を熱環化せしる、もしくは熱環化後更にN-アルキル化あるいはN-アラルキル化せしる第二工程よりなることを特徴とする一般式(I)

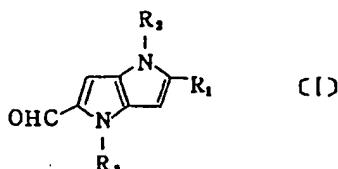
(式中、R₁は低級アルコキシカルボニル基を表わし、R₂、R₃はそれぞれ水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)

で示されるホルミルピロロピロール類の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は医薬、農薬の中間体、あるいは電気電子材料用原料として有用な一般式(I)



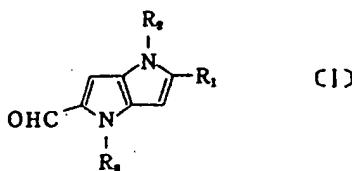
(式中、R₁は低級アルコキシカルボニル基を表わし、R₂、R₃はそれぞれ水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)で示されるホルミルピロロピロール類およびその製造方法に関する。

<従来の技術、発明が解決しようとする問題点>

類のより優れた製造方法について種々検討を重ねた結果、一般式(I)で示されるピロリルアジドアクリレート類をホルミル化して得られる一般式(II)のホルミルピロリルアジドアクリレート類を経由する製造ルートを見出すとともに該化合物は医農薬等の生理活性物質あるいはその製造中間体、電気電子材料用原料として有用であることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は

(1) 一般式(I)



(式中、R₁は低級アルコキシカルボニル基を表わし、R₂、R₃はそれぞれ水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)

で示されるホルミルピロロピロール類および

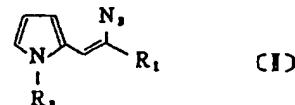
上記一般式(I)で示されるホルミルピロロピロール類は文献未記載の化合物である。

またその製造方法については次の方法が考えられた。すなわち後記一般式(I)で示されるピロリルアジドアクリレート類を熱環化せしめて一旦ピロロピロールカルボン酸エステル類を製造し、次でこのものをホルミル化する、もしくは熱環化後、更にN-アルキル化あるいはN-アラルキル化せしめた後にホルミル化する方法である。しかしながら、この方法ではホルミル化自体の収率が非常に低いという問題点のみならず位置選択性が極めて悪く、 α -一位と β -一位がホルミル化されるので、煩雑で効率の悪い異性体の分離操作を必要とするという問題点があった。

<問題点を解決するための手段>

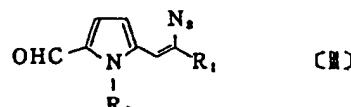
本発明者らはこのような状況下に、一般式(I)で示されるホルミルピロロピロール類すなわち2-アルコキシカルボニル-5-ホルミル-1H-ピロロ[3,2-b]ピロール

(2) 一般式(II)

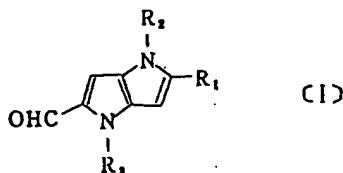


(式中、R₁は低級アルコキシカルボニル基を表わし、R₂は水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)

で示されるピロリルアジドアクリレート類をホルミル化剤でホルミル化させ、一般式(III)



(式中、R₁、R₂は前記と同じ意味を表わす。)で示されるホルミルピロリルアジドアクリレート類を製造する第一工程および該化合物を熱環化せしめる、もしくは熱環化後更にN-アルキル化あるいはN-アラルキル化せしめる第二工程よりなることを特徴とする一般式(I)



(式中、R₁ は低級アルコキシカルボニル基を表わし、R₂、R₃ はそれぞれ水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)で示されるホルミルビロロピロール類の製造方法を提供するものである。

本発明の対象とする化合物は、上記一般式(I)で示される一ホルミルビロロピロール類であるが、置換基R₁としては例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、ヘキソキシカルボニル、ヘプトキシカルボニル、オクトキシカルボニルなど全炭素数2～9の低級アルコキシカルボニル基が挙げられる。

ビロリルアジドアクリレート類(I)に対し通常、等モル以上が用いられる。溶媒として、N、N-ジ置換ホルムアミドおよびハロゲン化炭化水素例えば、塩化エチレン、塩化メチレン等が用いられる。この場合の反応温度は通常0℃から溶媒の沸点までの温度が採用され、また反応は通常5分～24時間で完結する。反応により生じた5-位のジ置換アミノクロロメチル基は、水酸化ナトリウムあるいは酢酸ナトリウムなどを加えて加水分解することによりホルミル基に変換される。生成物(I)は適当な方法、例えば再結晶等により精製することもできる。

また第二工程である熱環化は化合物(I)を通常、溶媒に溶解させ、加熱することにより実施される。溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が通常用いられる。この場合の反応温度は通常、その溶媒の沸点温度が採用され、反応は通常2分～1時間程度で完結する。生成物は適当な方法、例えば再結晶等により精製することもできる。

また置換に置換したR₂、R₃ としては例えば、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘプチル、オクチルなどの炭素数1～8の低級アルキル基、ベンジル、トリルメチル、アニシルメチル、クロロフェニルメチル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどの全炭素数7～12のアラルキル基が挙げられる。

次に本発明の方法について説明する。

本発明方法の出発原料であるビロリルアジドアクリレート類(I)は文献記載の方法(例えば、Monatshefte für Chemie 103, 194 (1972))により製造することができる。

ここでR₁、R₂ としては例えば、前記ホルミルビロロピロール類(I)におけると同様の置換基が挙げられる。またホルミル化剤としてはいわゆるVilsmeier-Haack法として知られているホルミル化剤が用いられる。

Vilsmeier-Haack法におけるホルミル化剤は、N、N-ジ置換ホルムアミドとオキシ塩化リジンの等モル反生成物を用いるものであるが、

熱環化物を更にN-アルキル化、もしくはN-アラルキル化させる場合、塩基の存在下、前記R₂と同様な置換基を有するハライド類、スルファン酸エステル類あるいは硫酸エステル類等、例えばR₂がエチル基の場合で示せば、塩化エチル、臭化エチル、沃化エチル、p-トルエンスルファン酸エチル、メタンスルファン酸エチル、硫酸ジエチル等を熱環化物に対し等モル以上反応させる方法が通常採用される。また塩基としては例えば、ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド、カリウムt-ブトキサイドのようなアルカリ金属アルコキサイド、ナトリウムアミド、リチウムジイソブロピルアミドのようなアルカリ金属アミド、水素化ナトリウムのような水素化アルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。

また溶媒としては前記芳香族炭化水素の他にジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメ

チルホルムアミド等が例示できる。

反応温度は通常0°Cから用いた溶媒の沸点温度から選定され、反応は通常80分～24時間で完結する。得られた生成物は通常の手段、例えば有機溶媒による抽出、再結晶あるいは各種クロマトグラフィー等によって単離精製することもできる。

<発明の効果>

かくして一般式[I]で示される本発明の化合物が得られるが、該ジピロロピロール類は10π電子を含む文献未記載の化合物であり、電気、電子材料用の有用な原料となり得る。

例えば、化合物[I]のホルミル基とアルコキシカルボニル基をいづれもハロメチル基に変換した2,5-ジ(ハロメチル)体は、1,4-ジ(ハロメチル)ベンゼンからポリフェニレンビニレンを製造すると同様な方法を採用することにより導電性高分子となり得る。また化合物[I]を、さらにアジドアクリルエステル化し、熱環化後、N-アルキル化あるいはN-アラル

キル化した化合物を加水分解および脱炭酸して脱アルコキシカルボニル体を得、これを電解酸化して得られる重合体は導電性高分子となり得る。

加えて本発明の化合物は医農薬の生理活性物質あるいはその中間体ともなり得る。

また本発明の方法によれば一般式[I]で示される化合物が効率良くしかも容易に得られるので、ホルミルピロロピロール類の工業的製法としても有利である。

<実施例>

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

(1-1) 2-アジド-8-(1-メチル-5-ホルミル-1H-ピロール-2-イル)-アクリル酸エチルの製造

ジメチルホルムアミド5mLを窒素雰囲気下、0～5°Cに冷却した。ここへオキシ塩化リン

1.075g(7.015ミリモル)を攪拌しながら加え、同温度で窒素雰囲気下80分攪拌した。得られた溶液に2-アジド-8-(1-メチル-1H-ピロール-2-イル)-アクリル酸エチル0.772g(8.508ミリモル)のジメチルホルムアミド溶液(5mL)を10分で滴下した後、0～5°Cで80分攪拌した。さらに温度を室温まで上げ6時間攪拌した。

反応後、水100mLを加え10%水酸化ナトリウムで中和した。析出した固体を沪別し水で洗浄後クロロホルムに溶解した。クロロホルム溶液を乾燥し、次で減圧濃縮して0.5760gの黄色結晶を得た。これをカラムクロマトで精製して0.5482g(収率62%)の2-アジド-8-(1-メチル-5-ホルミル-1H-ピロール-2-イル)-アクリル酸エチルの黄色結晶を得た。

融点 87～89°C

元素分析(C₁₁H₁₂N₂O₅)

	C	H	N
計算値(%)	58.2	4.8	22.6
実測値(%)	52.6	4.9	22.1

IR(KBr)

3450, 2120, 1720, 1670cm⁻¹

¹H-NMR(90MHz, δ_{ppm})

1.40(8H, t), 4.00(8H, s)

4.86(2H, q), 6.81(1H, s)

6.95(1H, d, J=8.8Hz)

7.15(1H, d, J=8.8Hz)

9.70(1H, s)

(1-2) 2-カルボエトキシ-4-メチル-5-ホルミル-1H-ピロロ[3,2-b]ピロールの製造

p-キシレン880mL中に、(1-1)と同様な方法で得られた2-アジド-8-(1-メチル-5-ホルミル-1H-ピロール-2-イル)-アクリル酸エチル8.87g(85.76ミリモル)を加え溶解した。この溶液を窒素雰囲気下10分加熱還流した。

放冷後、溶媒を減圧濃縮して褐色の結晶を得た。トルエン/ヘキサン(1/1)80mlで再結晶することにより4.84gの2-カルボエトキシ-4-メチル-5-ホルミル-1H-ピロロ[3,2-b]ピロールの淡褐色結晶を得た。収率61%、融点116~118°C

元素分析(C₁₁H₁₄N₂O₃)

	C	H	N
計算値(%)	60.0	5.5	12.7
実測値(%)	60.2	5.5	12.5

IR(KBr)

8820, 1690, 1665, 1800cm⁻¹
¹H-NMR(90MHz, δ_{CDCl₃} ppm)
 1.40(8H, t), 4.00(3H, s)
 4.86(2H, q), 6.60(1H, s)
 6.69(1H, s), 8.70(1H, b)
 9.56(1H, s)

実施例2

2-カルボエトキシ-1,4-ジメチル-5-ホルミル-1H-ピロロ[3,2-b]ピロールの元素分析(C₁₂H₁₄N₂O₃)

	C	H	N
計算値(%)	61.5	6.0	11.9
実測値(%)	61.4	6.0	11.8

IR(KBr)

8480, 1720, 1680, 1410, 1280cm⁻¹
¹H-NMR(90MHz, δ_{CDCl₃} ppm)
 1.89(8H, t), 8.95(8H, s)
 8.96(8H, s), 4.88(2H, q)
 6.56(1H, s), 6.69(1H, s)
 9.57(1H, s)

実施例3

2-カルボエトキシ-5-ホルミル-1-ベンジル-4-メチル-1H-ピロロ[3,2-b]ピロールの製造

ジメチルホルムアミド10g(186.98ミリモル)に実施例(1-2)で得た2-カルボエトキシ-5-ホルミル-4-メチル-1H-ピロロ[3,2-b]ピロール626mg(2.8445ミリモル)、無水炭酸カリウ

ピロールの製造

ジメチルホルムアミド7.8gに実施例(1-2)で得た2-カルボエトキシ-4-メチル-5-ホルミル-1H-ピロロ[3,2-b]ピロール0.5481g(2.4686ミリモル)、無水炭酸カリウム1.6666g(12.078ミリモル)およびヨウ化メチル1.8658g(18.1897ミリモル)を加え窒素雰囲気下、室温で8時間攪拌した。

反応後、水100mlとジエチルエーテル100mlを加え分液した。水層はジエチルエーテルで抽出して(80ml×2回)、有機層に合わせた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、乾燥して減圧濃縮した。得られた結晶をカラムクロマトで精製することにより0.5485gの2-カルボエトキシ-1,4-ジメチル-5-ホルミル-1H-ピロロ[3,2-b]ピロールの淡黄色結晶を得た。収率95%、融点98~101°C

元素分析(C₁₂H₁₄N₂O₃)

ム2.0691g(14.9715ミリモル)およびベンジルクロライド2.2762g(17.9658ミリモル)を加え、窒素雰囲気下、70°Cで5時間、攪拌した。

反応後、冷却して水50mlとジエチルエーテル50mlを加え攪拌後、静置して分液した。水層はジエチルエーテルで抽出して(80ml×2回)有機層に合わせた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、乾燥して減圧濃縮した。得られた残り物をカラムクロマトで精製して780.4mgの黄色結晶を得た。

収率88.5%、融点104~108°C

元素分析(C₁₂H₁₄N₂O₃)

	C	H	N
計算値(%)	69.7	5.8	9.0
実測値(%)	69.2	5.8	9.1

IR分析(KBr, cm⁻¹)

8452, 1696, 1640, 1894, 1262

NMR分析(90MHz, δ_{CDCl₃} ppm)

1.85(8H, t), 8.97(8H, s)

4.80 (2H, q), 6.64 (2H, s)

6.41 (1H, s), 6.79 (1H, d)

7.10~7.36 (5H, m)

参考例 1

2, 6-ジ(カルボエトキシ)-4, 7-ジメチル-1H-ジビロロ[3, 2-b, 2', 8'-d]ビロールの製造例

(1-1) 2-アジド-8-(2-カルボエトキシ-1, 4-ジメチル-1H-ビロロ[3, 2-b]ビロール-5-イル)アクリル酸エチルの製造

乾燥したエタノール(20mL)に窒素雰囲気下、金属ナトリウム0.4914g

(21.8675ミリモル)を加えて溶解した。得られた溶液を-80°Cに冷却し2-カルボエトキシ-1, 4-ジメチル-1H-ビロロ[3, 2-b]ビロール1.0g(4.2735ミリモル)およびアジド酢酸エチル2.7564g(21.3675ミリモル)のジエチルエーテル溶液(20mL)を10分かけて滴下した。

¹H-NMR(90MHz, δ_{CDCl₃} ppm)

1.87 (8H, t), 1.89 (8H, t)

8.66 (8H, s), 8.95 (8H, s)

4.80 (2H, q), 4.86 (2H, q)

6.67 (1H, s), 6.98 (1H, s)

6.97 (1H, s),

(1-2) 2, 6-ジ(カルボエトキシ)-4, 7-ジメチル-1H-ジビロロ[3, 2-b, 2', 8'-d]ビロールの製造

p-キシレン150mLに(1-1)と同様にして得られた2-アジド-8-(2-カルボエトキシ-1, 4-ジメチル-1H-ビロロ[3, 2-b]ビロール-5-イル)アクリル酸エチル1.0g(2.8985ミリモル)を加え溶解した。溶液を窒素雰囲気下10分加熱還流した。

放冷後、n-ヘキサン150mLを加え析出した白色結晶を沪取した。得られた結晶を乾燥して0.6888gの2, 6-ジ(カルボエトキシ)-4, 7-ジメチル-1H-ジビロ

-80°Cで5時間攪拌した後、室温まで温度を上げた。

反応後、水25.0mLとジエチルエーテル80.0mLを加え分液した。水層はジエチルエーテルで抽出して(50mL×2回)有機層に合わせた。次で有機層を飽和食塩水で洗浄後、乾燥して減圧濃縮した。得られた結晶をジエチルエーテル/n-カーヘキサン(20/80)で再結晶して0.7798gの2-アジド-8-(2-カルボエトキシ-1, 4-ジメチル-1H-ビロロ[3, 2-b]ビロール-5-イル)アクリル酸エチルの黄色結晶を得た。

収率58%、融点118~120°C

元素分析(C₁₆H₁₈N₂O₄)

	C	H	N
計算値(%)	55.6	6.5	20.8
実測値(%)	55.8	6.6	19.7

IR(KBr)

8450, 2140, 1705cm⁻¹

ロ[3, 2-b, 2', 8'-d]ビロールを得た。

収率75%、無白結晶、融点102~105°C

元素分析(C₁₆H₁₈N₂O₄)

	C	H	N
計算値(%)	60.5	6.0	18.2
実測値(%)	60.6	6.1	18.1

マス分析

m/e 817(M⁺)

IR(KBr)

8450, 1700cm⁻¹

¹H-NMR(90MHz, δ_{CDCl₃} ppm)

1.87 (8H, t), 1.88 (8H, t)

8.60 (8H, s), 4.14 (8H, s)

4.82 (2H, q), 4.86 (2H, q)

6.74 (2H, s), 9.10 (1H, b)

(1-3) 2, 6-ジ(カルボエトキシ-1, 4-ジメチル-1H-ジビロロ[3, 2-b, 2', 8'-d]ビロールの製造
ジメチルホルムアミド1.0g(18.6980

ミリモル)に(1-2)で得た2,6-ジ(カルボエトキシ)-4,7-ジメチル-1H-ピロロ[8,2-b,2',8'-d]ピロール7.0g(0.2208ミリモル)、無水炭酸カリウム0.1492g(1.0798ミリモル)およびヨウ化メチル0.1669g(1.1752ミリモル)を加え空素雰囲気下、室温で5時間搅拌した。

反応後、水10mlとジエチルエーテル10mlを加え分液した。水層はジエチルエーテルで抽出して(10ml×2回)有機層に合わせた。有機層を饱和食塩水で洗净後、乾燥して減圧濃縮した。得られた結晶をカラムクロマトで精製して6.0.6gの2,6-ジ(カルボエトキシ)-1,4,7-トリメチル-1H-ピロロ[8,2-b,2',8'-d]ピロールの結晶を得た。

収率88.0%、無色結晶、融点156~158°C

元素分析(C₁₇H₂₁N₁O₄)

時間搅拌した後、2-カルボエトキシ-1,4-ジメチル-1H-ピロロ[8,2-b]ピロール1.2566g(6.1001ミリモル)を1,2-ジクロルエタン10mlに溶解した液を10分間で滴下した。滴下後、室温で20時間搅拌した。

反応後、酢酸ナトリウム2.5041g(8.0.5005ミリモル)と水15mlの溶液を加え、70°Cで1.5時間加热した。加热後、冷却し水層を分液した。水層をクロロホルムで抽出(20ml×2回)し、クロロホルム層を先の有機層に合わせた。有機層を炭酸ナトリウム水溶液で洗净後、分液して、有機層を乾燥した。有機層の溶媒を留去した後、残留物をカラムクロマトで精製すると0.677gの褐色固体が得られた。収率40.8%

得られた固体のマス分析、NMR分析、ガスクロ分析より、5-位ホルミル体と6-位ホルミル体の混合物であることが判明し、その比率は5-位/6-位=14/86であった。

	C	H	N
計算値(%)	61.6	6.8	12.7
実測値(%)	61.6	6.5	12.8
マス分析			
m/e 881(M ⁺)			
IR(KBr)			
8440, 1700cm ⁻¹			
¹ H-NMR(90MHz, δ _{CDCl₃} , ppm)			
1.87(6H, t), 8.57(8H, s)			
4.26(6H, s), 4.80(4H, q)			
6.75(2H, s)			

比較例

2-カルボエトキシ-1,4-ジメチル-5-ホルミル-1H-ピロロ[8,2-b]ピロールの製造
ジメチルホルムアミド0.5851g(7.820ミリモル)と1,2-ジクロルエタン120mlを加え、空素雰囲気下、室温でオキシ塩化リン1.1221g(7.820ミリモル)を搅拌しながら滴下した。室温で1時